

疑似氷と自然氷粒との類似点

中 峠 哲 朗^{*}・北 川 茂^{*}・坂 手 克 士^{*}・上 坂 秀 雄^{*}

Analogy Between Quasi-ice and Natural Ice Grain

Tetsuro NAKATAO, Shigeru KITAGAWA, Katsushi SAKATE and Hideo UESAKA

(Received Apr. 14, 1971)

Authors previously reported the formation of (a) quasi-ice when the super-cooled water suddenly freezes. In this paper, they illustrate its feature by some improvements of the apparatus. On the other way, they observed (b) ice grains, naturally grown on a roadside at cold night. Those grains are classified into 3 types : (b₁) transparent simple crystal, (b₂) transparent collected one, and (b) semitransparent one. The appearance of (b₃) of very slow growth is much similar to that of (a) of instantaneous growth which is very hard to observe its formation process and physical features. It is suggested that the study of (b₃) may be helpful to that of (a).

1 序 論

結晶成長において氷は日常生活にもっとも関連が深く特に氷点が常温である点から観測が容易であるにもかかわらず、その結晶性の複雑さ、および不純物を多く含むための複雑さのために、物性研究の分野の中では顕著な成果がみられないものの一つである。他方氷は単体として自然に多く存在し、その凍結、融解過程は自然的かつ日常的な事象でもある。

しかし一般には、氷の成長条件として実験室の場合と自然現象における場合とは、水の組成、温度条件、その他環境全般にわたって著しい差異があるけれども、両者における氷の結晶成長の異同を研究することは、成長条件の差異と物理現象としての同一性との相互関係から成長条件のうち重要な要素を決定する参考資料として役立つものと考えられる。

今回は、水溜りに生じた自然氷板の成長と、実験室で過冷却された水が急激に凍結するときの特異な氷の状態（これを疑似氷と呼び、その詳細はのちに述べる）の生成について特に興味深い形状の類似がみられたので、それらを現象論的に比較することを試みる。

2 氷成長の問題

わが国での氷結晶の研究では特に降雪の結晶に関連した中谷の研究がよく知られている。彼は過飽和空気中からの氷の結晶生長における特徴を結晶形の観点から系統化し得ることを示して、問題によっては現象論的な研究方法も十分有用であることを明らかにした。それによれば一般に過冷却度が大きいとき羽毛状の美しい結晶が得られるが外見的には複雑な構成となり、過冷却度が小さいときは板状結晶のような外見的には簡単な結晶が得られる¹⁾。

他方実験室的に単結晶をつくるときは適当な温度勾配のもとで除冷することが基本的な操作であることは周知である²⁾。冷却速度が大きいと結晶性が悪くなり極端な場合には多結晶構造となる点は上記中谷の研究とよく対応している。氷分子はその化学結合の複雑さのために物理的な結晶の観点からすると扱いにくいものの一つであり、氷の単結晶を自由に作ってその性質を測定することは比較的新らしい分野である。しかし結晶成長の一般的な過程がかなり明らかにされてきた現状では、単結晶作成法自体には特別な問題はないと考えてよい。

^{*} 応用物理学科

しかし過冷却現象などは、氷の結晶成長において特によく観察されているが、この現象についてはまだ十分に明らかにされているとはいえないとともに、過冷却現象は他の物質の結晶成長にさいしても十分おこり得るので、それについて一層研究をすすめることが望まれる。実験室での水の凍結過程をしらべるとき、特に過冷却状態からの凍結にさいして興味ある現象を見出した⁶⁾。これはまた氷の結晶成長に関する基礎的な問題にも関係するので大きな関心がもたれる。

ここで重要なことは液体中の少量の不純物によって結晶成長のようすはもちろんのこと、結晶形まで大きく影響される点である。それにもかかわらず、現象論的にみれば結晶成長のようすはいくつかの要素のそれぞれの变化についてはかなりの系統性がある。たとえば、筆者らは KCl 融液を冷却固化するとき、結晶が自然へき開する現象は温度分布や冷却速度によって系統的に変化し、それがまた特別な結晶内の分光学的欠陥の数とも関連することを見出した⁴⁾⁵⁾。またこれらを理論的に関連づけることを試みるとともに⁶⁾、その理論がさらに一般的なものと考えて、その一例として鉄鋼の粒子状組織の生成過程に応用することを検討している。

結晶成長の他の例として、KCl 飽和水溶液から各種の方法によって結晶粒をつくるときは著しく異なった生成条件、あるいは生成過程においても共通的な粒子状結晶生成状況がみられることを報告し⁷⁾、現在その理論的検討を試みている。

今回は、冬期野外における水溜りでの氷成長にみられる種々の相のうち、粒子状結晶成長をおこすとき

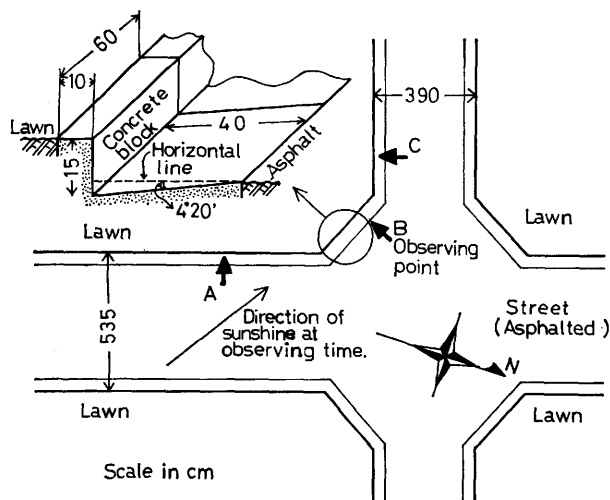


Fig. 1 Observed point of the natural ice grains

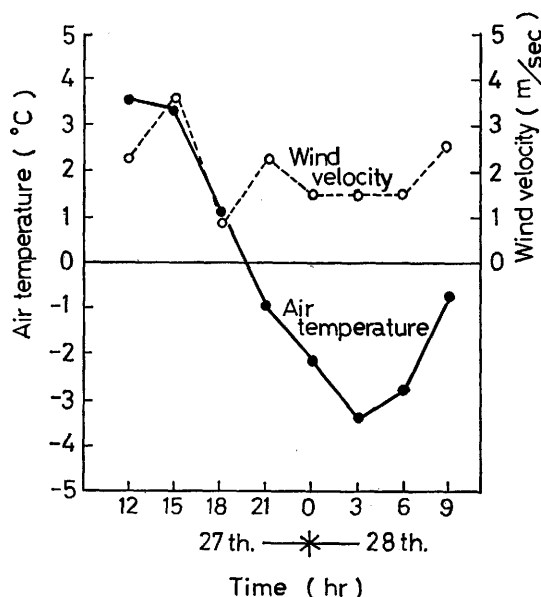


Fig. 2 Meteorological factors for the ice grain formation

は、それが一般的な多結晶成長の代表的なようすを示すとともに、上記過冷却からの氷成長とも関連するような要素をもつことが推定されたので、上記の諸例にならって、これについて現象論的に考察することを試みる。

3 自然氷粒の観察

3・1 観察状況

この観察は昭和45年12月28日午前9時頃より実施し

たもので、場所は福井大学工学部内のアスファルト舗装道路わきのわずかに傾斜した排水路であり環境の概要を Fig. 1 に示す。今回観測した氷結晶は、排水路中の水面上に発生したもので図中 A, B, C の3点でみられた。

排水路のゆるやかな傾斜部には、更に砂泥が溜って、その傾斜は非常にゆるやかとなり、その上に水が溜っている。砂泥中には1~2 cm 径程度の礫が点在している。

観察を実施した前後の気象状況は次のようである。前日の正午より28日9時までの気温の変化と風速の状態は Fig. 2 のようである。また観測時は晴天であり、観測したときにはすでに多少氷に直射日光が当たり、氷の結晶の状態は多少変化したものであるが、日照

時間が短いので、概略の形状は先端部を除いてほとんど変わっていないと思われる。

氷結晶の全景を Fig. 3 に示す。同図(a)中には A_1 , A_2 …… A_5 などの記号を付した曲線状模様がみられる。放射冷却は水溜りの浅い A_1 側で強いので、結晶成長は A_1 から A_5 にむかって進行する。また水底は曲線の凹部を連ねた線 PP' の部分が最も深くなるようなゆるやかな谷を形成している。したがって、これらの線状模様は氷の成長のようすが風、その他の何らかの原因で不連続に変化したことを示すと思われるが、その生成機構については今回は触れない。同様な他の例を同図(b)に示してある。

3・2 自然氷粒の特徴

自然氷はきわめて徐々に生成されるので、かなり良質の氷結晶より成るとされる。それにもかかわらず、同一気象条件のもとで生成された氷は一見したところ一様な構造のものがみられる場合のほかに、Fig. 4 のように粒子構造が顕著にみられるものがあり、特に後者は結晶成長の一例として興味深いので、ここでは主としてそれに着目する。

(i) 粒子の構造

まづ Fig. 4 (a) の中で点在する黒く丸いものは礫の

周囲が氷で包まれたものである。氷は大きさ $3 \sim 10 \text{ mm}$ の粒子より成り、粒子の形はかなり細長いものが多い。各粒子は半透明であるとともに、結晶面の方向が異なるために光の反射状況が異なり、明暗の差としてみられる。また写真ではよくわからないが、各粒子の内部にも細かいモザイク構造がみられることも特徴的である。また(b)の中の各粒子は透明で、粒子の境界だけが明瞭にみられる。粒子の大きさは(a)の場合よりやや小さく、 $2 \sim 5 \text{ mm}$ で、細長いものは少ない。(c)は非常に大きな粒子で透明である。これは(b)の状態の細かい粒子のうち、少数個だけが大きい粒子に成長したり、また二、三の粒子が成長とともに合体するようすがみられる。大きい粒子の他の例として(a)から直接大きい粒子に移った例を同図(d)に示すが、この場合は(c)と異なり全体が半透明である。

(ii) 大きい結晶の形状

上述の Fig. 4 (c) の場合の大きい粒子は、氷が徐々に成長してできた単結晶であると思われる。その成長のようすをやや詳細に知るために同様の例を Fig. 5 (a)(b)(c)に示す。(a)は個々の粒子が比較的独立した形で見られる代表的なもので、これを単一結晶粒 (Simple crystal) と呼ぶ。各粒子は先端が尖った三角形をなしているが、日照のため先端部が多少解けて丸みを帯び

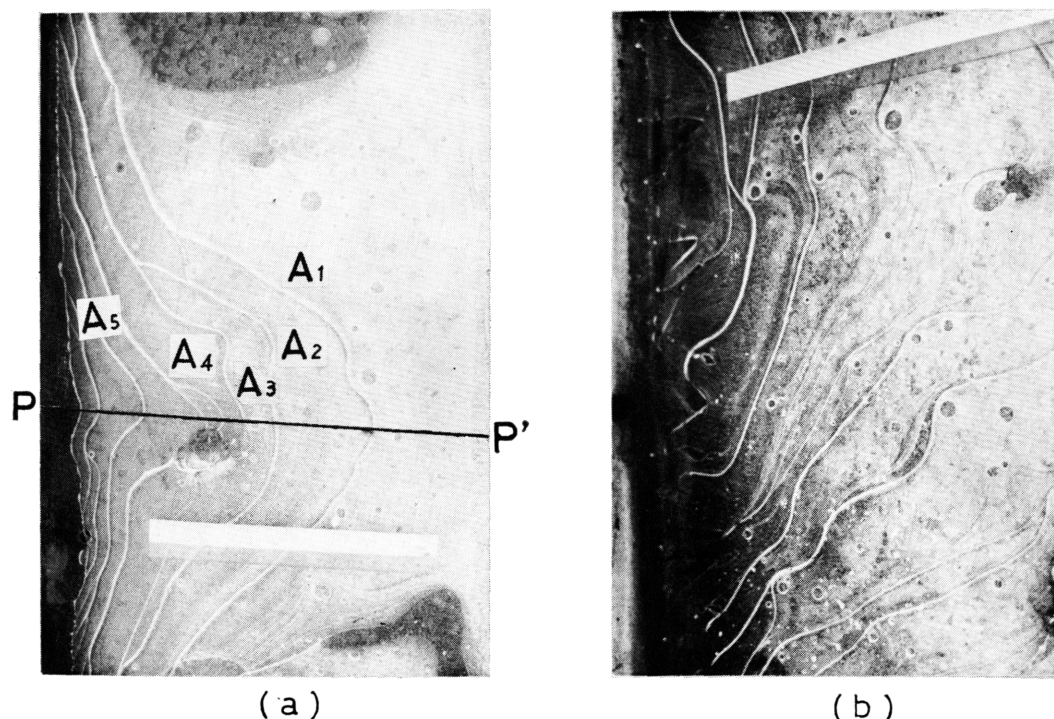
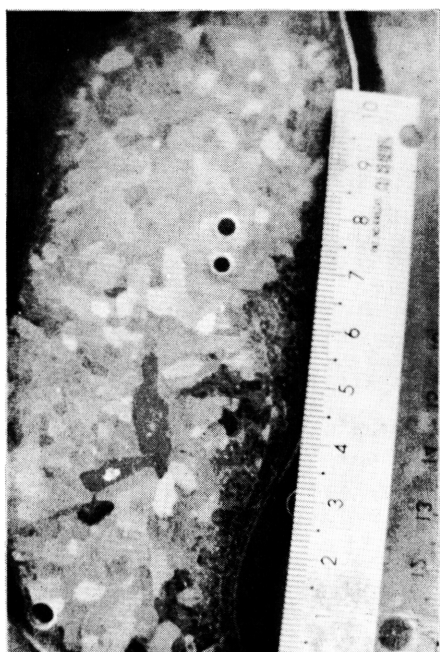


Fig. 3 Outline of the observed ice



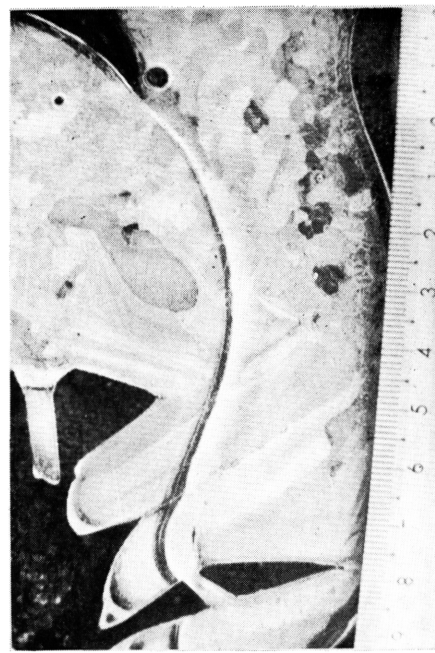
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 Examples of various types of ice grain

ていることを考慮すると、頂角は 40° 付近のものが多い。(b)では、個々の粒子はいくつかの subgrain より構成されたものが多いので、これを集合結晶粒(collected crystal)と呼ぶ。柱状の subgrain がほぼ平行に成長して全体が柱状になったものや、いくつかの細い三角形の結晶が集合し、全体としても三角形を形成している点に特に注目してよい。しかし柱状結晶粒においても、先端はいくつかの頂角をもった三角形にわかれている。(c)は種々の形状の粒子が複数の集合をしているものや、一点から各種の方向にむかって放射状に出ているものがある。これに比して Fig. 4(c)(d)は結晶がすべて個々に柱状であることが大きな差異である。

Table 1 Distribution of the vertical angles in the transparent ice grains

| Angle | Type of grain | | Total |
|--------------------------|---------------|-----------|-------|
| | Simple | Collected | |
| $30^\circ \sim 33^\circ$ | 1 | 1 | 2 |
| $40^\circ \sim 47^\circ$ | 5 | 1 | 6 |
| $52^\circ \sim 60^\circ$ | 0 | 2 | 2 |
| 79° | 0 | 1 | 1 |

いま写真に示した透明結晶粒のうち比較的形のはっきりしたものについて頂角の分布をしらべると、Table 1 が得られる。この結果は観測点が少なく、また日射によって粒子の形状も多少変化しているので明確な断定はできないが、(A)単一結晶粒では頂角はほぼ 43° 付近のものが特に多いこと、および(B)集合結晶粒ではかなりいろいろの角度が形成されて、はっきりした特徴はみられないことがわかる。また (C) Fig. 5 (d)の中央付近にみられる空間部分は3個の結晶粒でつくられているが、それらの結晶粒の外縁部がなす角は互いに 60° である点は特に注意してよい。

(iii) 結晶の諸特徴と成長環境

前項の末尾に述べた観察結果(A), (B), (C)は単一結晶粒、集合結晶粒およびモザイク結晶粒は互いに異なった成長様式であることを示唆していると思われ、特に興味深い。また、透明結晶粒について Fig. 5(b)は単一結晶粒のみより成り、Fig. 5(b)は比較的簡単な集合結晶粒、Fig. 5(c)、およびFig. 4(c)はいろいろな形の結晶粒がみられる点で、結晶粒形とその成長環境との間にかかなり関連の深いことが推察される。

4 過冷却からの凍結と擬似氷

氷の結晶成長のうち過冷却状態からの凍結は急激に

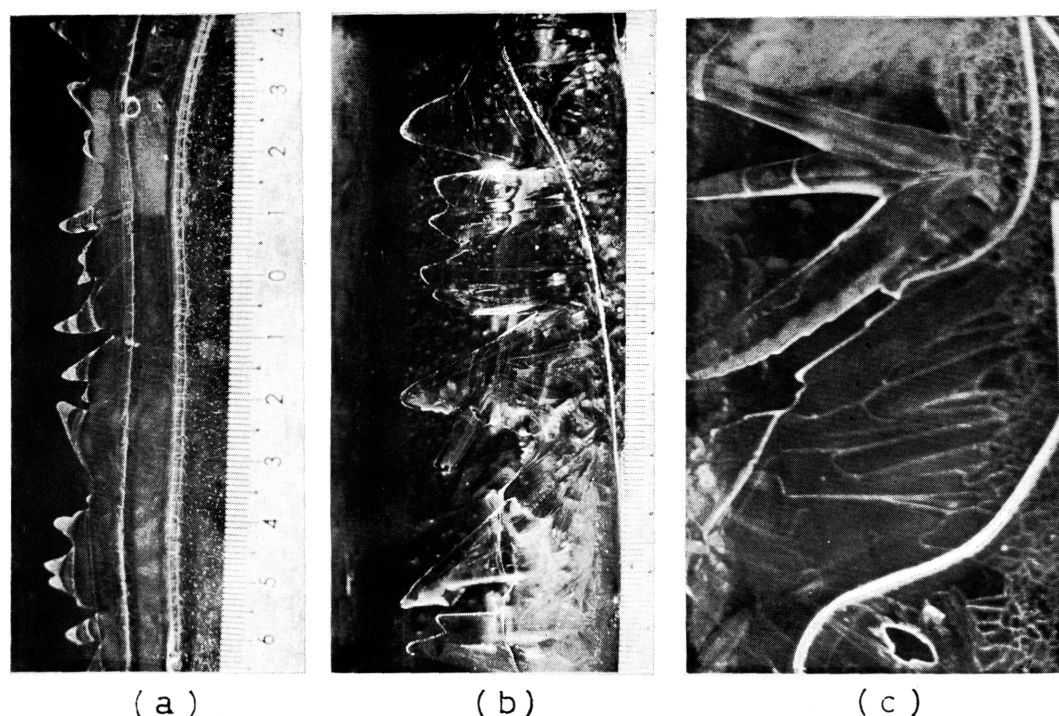


Fig. 5 Examples of large ice grain

おこるので、通常の成長とは異なる。この場合特にわれわれが疑似氷を名付けたものが観測された状況についてはすでに発表したが³⁾、今回は実験法を改良し、疑似氷の形状について多少くわしく知ることができた。この結果は前節で述べた巨大な氷結晶と類似した点があるので、ここに概略をのべる。

4・1 実験法

今回は Fig. 6 に示す装置を用いて実験した。細長い透明アクリル製容器（正方形断面）を垂直に立て、その中に 5°C 位の温度にある水を入れる。容器底部中央に直径 1 cm の銅棒をつけ、これを Thermo-module で冷却する。図中黒点で示したものはそれぞれ温度測定用熱電対（全12個）の先端を示す。

この装置をほぼ 0°C 付近の保温槽内に入れ、容器の側面から平行光線を入射させて、透過光側から容器底部における氷の成長状況を観測した。このとき氷は水よりも偏光性強いことを利用して、観測を容易にするために2枚の偏光板を使用し、暗視野像で観測した。使用した水は過冷却をあまり大きくしないために普通の井戸水を用いた。熱電対 T_2 が $-5 \sim -7^{\circ}\text{C}$ を示す付近で急に凍結がおり、4・2で述べるように山形のぼんやりとした氷らしいもの（これをわれわれは疑似氷と名付け、その詳細は4・2に述べる）が銅棒の上表面に生成される。このとき T_2 の温度は急激に上昇して、ほぼ 0°C となり、その後は徐々に低くなる。

実験の困難さは疑似氷が不明瞭であるために、その

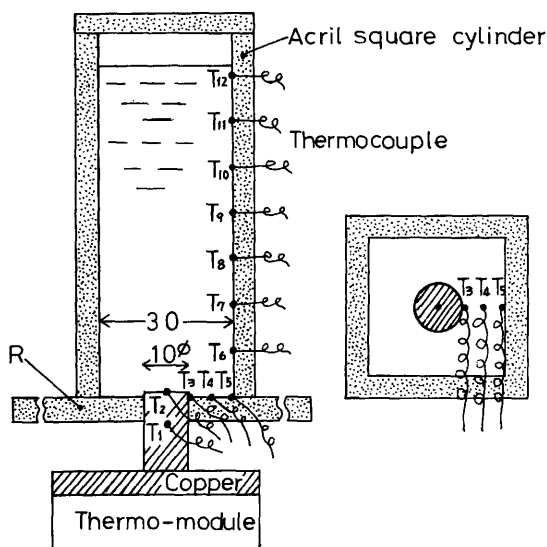


Fig. 6 Apparatus for the observation of quasi-ice

形状、大きさ、内部の状態を光学的に観測しにくいことであり、今回はその点が十分明らかでないまま概要を報告した³⁾。今回は実験法を改良し、形状およびその他の観測がかなりくわしくなされるようになった。すなわち容器は前報の円筒形断面のものを改良して、今回は正方形断面のものをを用いた。また光照射および観測位置をいろいろ変えた場合の疑似氷の観測のしやすさ（特に像のコントラスト）を検討し、最適条件をえらんだ。そのために観測された像は疑似氷を真横から見た正確な形にならない欠点が生じたが、他方下方に反射像がみえる利点も生じた。

4・2 疑似氷の観察

前項に述べた方法で過冷却水が凍結するときの疑似氷および氷の成長を観察した一例を Fig. 7 に示す。これは現象の推移をかなり明らかに示すものであり、前回では写真撮影の結果を示すことができないほど不明瞭であり、したがってその大きさ、形状を測定することが非常に困難で、主観的な判断による差が大きかった。ことに比較すると、今回の結果は十分客観的な実験資料として用い得るものである。ただし今回観察された疑似氷と、前回観測された疑似氷との同一性については多少問題もあるが、これは観測法をもっと改良した後に再検討することとする。Fig. 7 において(a)は過冷却状態の写真を示し、Pは冷却用銅棒の表面、 T_2 は銅棒の中央につけられた熱電対であり、 T_2 の下部はアラルダイト樹脂で固定してある。また、水平白線 r の下の R は Fig. 6 中に R と記した透明アクリル板であって、 T_2 下部の R による反射像が一部 T'_2 として映っている。同様に熱電対 T_3 とその反射像 T'_3 がみえる。また白線 r は銅棒の中心軸を通り、観測方向に垂直な面と R 面との交線である。したがって T_2 と T'_2 とは r 線に対して対称配置となる。しかし入射光の方向は観測方向と少し異なるので、Fig. 7 のアクリル容器と下板 R と接着部の輝いた部分 S_A , S_B は r に対して対称配置をしていない。

凍結開始後の疑似氷および氷の状況変化は Fig. 7 (b)~(h)に示すようであり、(b)~(f)にみられる三角形の部分の前報で疑似氷とよんだものであり、銅棒全体を被って成長するものがふつうの水である。疑似氷の形状、内部構造についてはその実像と R 面に対する反射像とを比較して考えることがよい。

この結果から疑似氷について知られることは次のようである。

(i) その生成はほぼ瞬時的であり、(ii) 大きさは銅棒の直径よりも小さく、(iii) 外形は美しい三角錐を

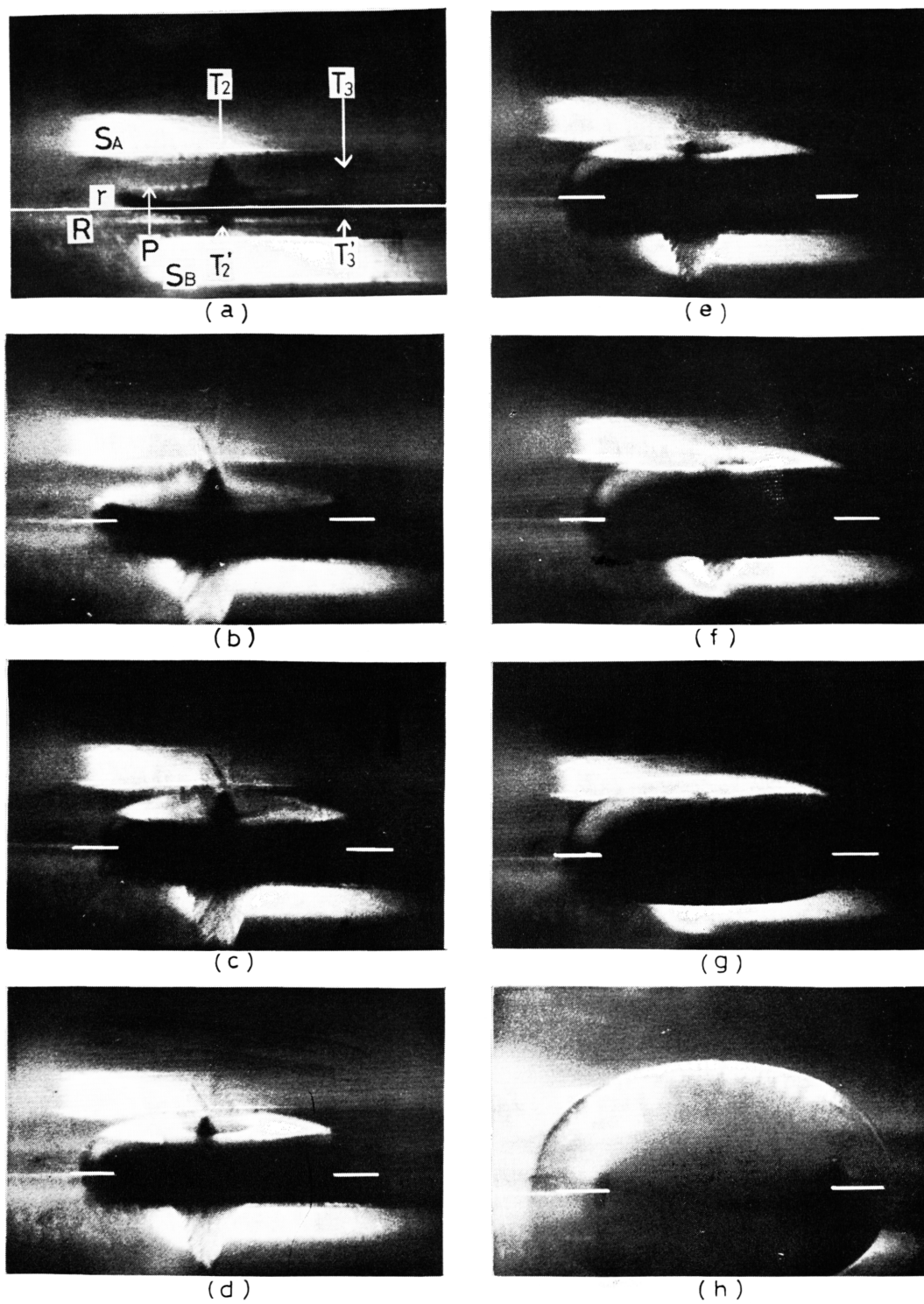


Fig. 7 Time variation of quasi-ice

なす、(iv) 多少内部構造がみられるが明瞭ではない。しかしその構造を示す線についても外縁にはほぼ平行なものが多く、(v) 大きさはほぼ相似形を保ったまま時間とともに縮小する。次いでに氷の形状についてみると、(vi) 銅棒表面を一様に被い、(vii) 時間とともに成長をつづける。しかし (viii) 比較的初期の時間（この例では5秒以前）には氷は多少半透明で、内部に小気泡を多く含むようにみえる。

これらの変化をまとめて図式的に描くと Fig. 8 (a) のようであり、疑似氷の三角錐の頂角の大きさは正確には測定できないが $60^\circ \pm 5^\circ$ の範囲である。また疑似氷および氷の大きさの時間的変化をみるために Fig. 8 (a) の X-X 断面での氷および疑似氷の厚さの変化を

同図(b)中に示す。

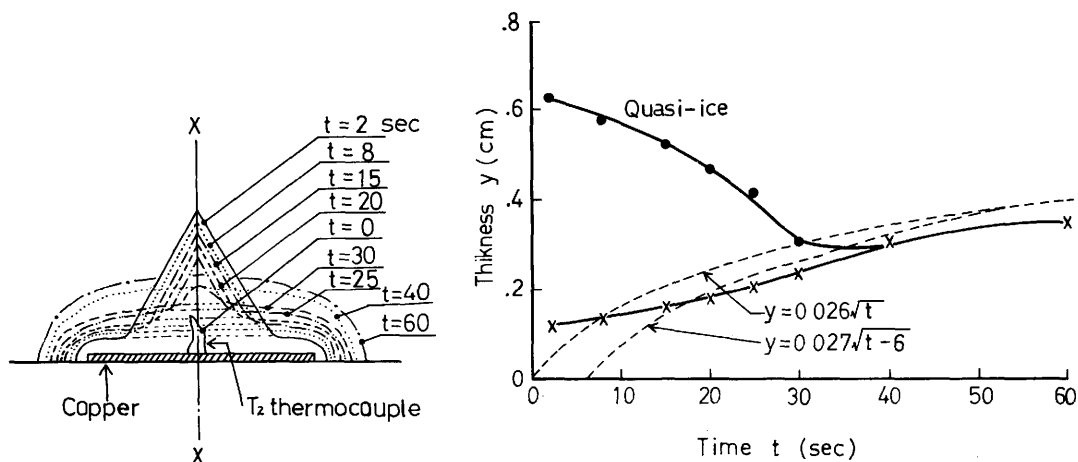
しかし写真観測を水平方向から行っていないための補正を行なった。いま Fig. 7 (a) で銅棒の表面が楕円形にみられることから撮影角は上方 4.5° である。

参考として、前報で求めた氷成長の表式を示すと、氷の厚さ y と時間 t の関係は

$$y = 0.026\sqrt{t} \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{または } y = 0.027\sqrt{t - 6} \quad \dots\dots(2)$$

でされ、これを破線として記入した。この結果前報と同様に(1)よりもむしろ(2)の方が実験結果によく合致し、したがって氷の成長開始時期は疑似氷の凍結開始よりも約6秒おくれてはじまると考えることの必要性が再確認され、今後検討すべき問題である。



(a) Scheme of quasi-ice shape variation.

(b) Time variation of the ice thickness.

Fig. 8 Representative time variation of quasi-ice

Table 2 Comparison between various types of natural ice grains and quasi-ice

| | Type of natural ice grains | | | Quasi-ice |
|-------------------------------|---|-----------|------------|--|
| | Simple | Collected | Mosaic | |
| Velocity of crystal formation | very slow ($\doteq 1$ cm/hr) | | | Instantaneous ($\ll 1$ cm/s) |
| Local temperature difference | very small ($\doteq 1^\circ\text{C}/\text{cm}$) | | | Large ($\approx 10^\circ\text{C}/\text{cm}$) |
| Vertical angle | 43° | various | 60° | 60° |
| Assumed lattice arrangement | good | good | no good | no good |
| Optical transparency | good | good | no good | no good |
| Time variation of appearance | no | no | no | rapidly disappear (< 1 min) |

5 自然氷粒と疑似氷との関連

前述したように Fig. 4, 5 の自然氷粒と Fig. 7 の疑似氷とはかなり類似の形状をもつ。ここでは両者の類似が偶然的なものであるかどうかについて二、三検討を試みる。

(i) それぞれの生成条件についてみると、自然氷粒は極めて徐々に成長した氷粒であり、疑似氷はほとんど瞬間的に生成されたものであるから、成長速度は極端に異なる。また自然氷粒にも3種類を考慮することができて、透明単一結晶粒、透明集合結晶粒およびモザイク状結晶粒の3者にそれぞれ成長条件が異なると思われる。

(ii) 一般に結晶成長の重要な因子となる不純物については両者ともに不明であるが、普通の意味で著しく不純物を多く含む。しかし含有不純物の種類、量については両者間にかなりの差異があることは容易に推察される。これらの点から両者での水の結晶成長に特に異なった事情がおこるか、おこらないかは全く不明である。

(iii) 得られた結晶粒の形状が三角形に近いものは自然氷粒と疑似氷との両者にみられ、さらにその頂角についてもいろいろの値のものがみられる。しかし特にモザイク結晶粒と疑似氷とはともに頂角がほぼ 60° に近い。

いま(i)の非常に異なった条件下で(iii)の類似がみられるためにこれまでに得られた主要な結果を整理して Table 2 に示す。これによれば、特にモザイク状結晶粒と疑似氷とはある程度の共通性があるように思われ、特に Fig. 4(d)と Fig. 7 とを比較すると構造的にも共通性がみられるようである。

この推論は極めて現象論的であり、通常の場合には現段階でこのような推論を試みることは望ましくない。それにもかかわらず、今回あえてこの現象論を報告した理由は4・2に述べたように疑似氷の生成消滅が極めて短時間内におこり、特にその存在を確認することが困難であることのために、疑似氷自身の研究が極めて困難であるから、何らかの方法によってその性

質についての予測が可能であれば、今後の研究に非常に役立つと思われるためである。その意味でモザイク状結晶粒と疑似氷との類似性について今後検討することはかなりの確率で意味があるものと考えらる。

6 結 論

野外の小さい水溜りに生じた自然氷粒と実験室で観察された疑似氷との関連について次のことがわかった。

1. 自然氷はきわめて徐々に成長したものであるが、それにもかかわらず、氷は連続的な場合と氷粒より成る場合とある。氷粒についてはさらに単一結晶粒、集合結晶粒、モザイク状結晶粒の3者に区分される。これらはそれぞれ生成条件が異なるものと思われる。

2. 疑似氷については今回観測法の改良により、はじめてその生成、消滅過程を写真にとることができた。その結果これは美しい三角錐をなすが、かなり漠然とした内部構造のものであることがわかった。氷の成長についても前報とはほぼ同一傾向の結果を得た。

3. 自然氷粒中モザイク状結晶粒と疑似氷とは、形状、内部構造などの点から現象論的にはかなり共通性があるように思われる。これがある程度氷の結晶成長の本質に関係しているならば、モザイク状結晶に関する研究を行なうことによって、過冷却からの凍結現象をある程度推察することが可能となり非常に役立つことを述べた。

文 献

- 1) 特に興味ある物質(11, 下)共立出版, 1969, p. 193
- 2) 結晶物理学(物性物理学講座 5)共立出版, 1968, p. 281
- 3) 中峠哲朗, 坂手克士, 上坂秀雅: 福井大学工学部研究報告, 18(1970) 255
- 4) 中峠哲朗, 八木寿郎: 福井大学工学部研究報告, 15(1967) 307
- 5) 中峠哲朗, 坂手克士: 福井大学工学部研究報告, 17(1969) 225; 18(1970) 229
- 6) 中峠哲朗: 応用物理, 37(1968) 1128
- 7) 中峠哲朗: 福井大学工学部研究報告, 19(1971) 107

(昭和46年4月14日受理)